

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

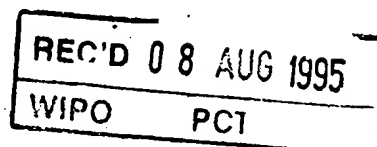
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

27 SEP. 1995

Fait à Paris, le

Yves CAMPENON

REQUETE

EN DELIVRANCE D'UN
TITRE DE PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE *

2 OPTIONS OBLIGATOIRES au moment du dépôt, sauf pour le certificat d'utilité:

LE DEMANDEUR REQUIERT
L'ETABLISSEMENT DIFFERE
DU RAPPORT DE RECHERCHE

☒ OUI
☐ NON

SIL OPTION CHOISIE EST NON ET
SI LE DEMANDEUR EST UNE
PERSONNE PHYSIQUE
REQUIERT-IL LE PAIEMENT
Echelonné de la redevance
de rapport de recherche

☐ OUI
☐ NON

a ☒ BREVET D'INVENTION
b ☐ CERTIFICAT D'UTILITE
c ☐ DEMANDE DIVISIONNAIRE
d ☐ TRANSFORMATION D'UNE
DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Pour être prioritaire, l'invention doit être la date de la
demande initiale

NATURE

NUMERO

DATE DE LA DEMANDE INITIALE

DATE DE REMISE DES PIECES

07.07.94

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

94 08430 -

DATE DE DEPOT

07 Juil 1994

CODE POSTAL DU LIEU DE DEPOT

75

4 NUMERO DU POUVOIR PERMANENT

3 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT ETRE ADRESSEE

CABINET LAVOIX
2, place d'Estienne d'Orves

75441 PARIS CEDEX 09

5 REFERENCE DU CORRESPONDANT

BFF94/181

6 TELEPHONE DU CORRESPONDANT

48.74.92.22

R 94093

7 TITRE DE L'INVENTION

Suspension concentrée de silice de précipitation, procédés pour
sa préparation et utilisation de cette suspension.

8 DEMANDEUR(S): Nom et Prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination et forme juridique

SI S'EN

Société dite : RHÔNE-POULENC CHIMIE

9 ADRESSE(S) COMPLETE(S)

25, Quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

PAIS

FRANCE

10 NATIONALITE(S)

Française

11 INVENTEUR(S)

LE DEMANDEUR EST L'UNQUE
INVENTEUR

☐ OUI

☒ NON

12

LE DEMANDEUR EST UNE PERSONNE
PHYSIQUE NON RESPONSABLE
DE LA REDUCTION
DES REDEVANCES

☐ OUI

☐ NON

☒ DE DEPOT

REDEVANCES VERSEES

☐ DE RAPPORT DE RECHERCHE

☐ DE REVENDICATION DE PRIORITE

☒ DE REVENDICATION A PARTIR DE LA 1^{re}

13 DECLARATION DE PRIORITE

LA DATE DE DEPOT

LA DATE DE DEPOT

CHARGE INTERIEURE

14

CHARGES

CHARGE INTERIEURE

SIGNATURE DU DEPOSEUR A LA RECEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI

15 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
NOM ET QUALITE DU SIGNATAIRE

CABINET LAVOIX
C. POLUS N° 92 1200

5-10-220993

La présente invention concerne une suspension aqueuse de silice de précipitation.

Les suspensions aqueuses de silice sont utilisées dans des domaines très variés, et notamment
5 l'industrie papetière ou du béton.

Pour ces diverses applications, il est intéressant de disposer de suspensions présentant une teneur en matière sèche élevée. Or, de telles suspensions présentent des viscosités très élevées, ce qui entraîne
10 des difficultés de pompage et réduit donc les possibilités d'utilisation industrielle.

De plus, ces suspensions ont tendance à sédimenter ou à gélifier et présentent de ce fait une instabilité qui les rend difficilement transportables ou
15 stockables. On observe en effet très souvent à l'issue du transport ou après une plus ou moins longue période de stockage la formation d'un gel ou le dépôt d'une couche dure surmontée d'une bouillie fluide mais pauvre en matière sèche. Il est alors souvent impossible de
20 remettre la silice en suspension ou d'obtenir une bouillie présentant une viscosité suffisamment faible pour être pompable et donc utilisable industriellement.

Le but de la présente invention est donc de fournir des suspensions aqueuses de silice à forte teneur
25 en matière sèche présentant une faible viscosité et une bonne stabilité dans le temps.

Ainsi, plus précisément, l'invention a pour objet une suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est
30 comprise entre 10 et 40 %, sa viscosité est inférieure à 4.10^{-2} Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par

présentent un diamètre inférieur.

Une autre grandeur caractéristique des suspensions est le facteur de désagglomération F_d . Ce facteur, d'autant plus élevé que la suspension de silice est désagglomérée, est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules de taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ qui ne sont pas détectées par un granulomètre.

F_d est mesuré en introduisant dans un granulomètre un volume connu V de suspension diluée de manière à obtenir une teneur en silice de 4 % en poids et est égal au rapport ($10 \times V$ en ml/concentration optique détectée par le granulomètre).

Les agglomérats de silice présents dans la suspension selon l'invention sont de faible taille.

De préférence, la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian D_{50} est inférieur à $5 \mu\text{m}$ et le facteur de désagglomération F_d est supérieur à 3 ml.

Avantageusement, le diamètre D_{50} est inférieur à $2 \mu\text{m}$, le facteur F_d est supérieur à 13 ml et en outre, le diamètre D_{95} est inférieur à $20 \mu\text{m}$.

De préférence, la suspension selon l'invention comprend un gâteau de filtration provenant d'une réaction de précipitation (désigné par la suite par "gâteau de précipitation") qui est lavé si nécessaire et ensuite délité.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le délitage se fait entre autres par voie chimique, de sorte que la suspension comprend de l'aluminium en quantité telle que le rapport pondéral Al/SiO_2 soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

Ladite suspension peut être préparée suivant différents procédés décrits ci-dessous et qui sont également des objets de la présente invention.

La synthèse de la silice se fait par une

de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que la rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100. Ce dernier rapport est appelé taux de consolidation.

Il a été ainsi trouvé qu'une concentration très faible en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial ainsi qu'un taux de consolidation approprié lors de l'étape d'addition simultanée constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

De préférence, dans ce mode de réalisation, on opère comme suit :

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate. La quantité de silicate présente dans ce pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est inférieure à 20 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est d'au plus 11 g/l et, éventuellement, d'au plus 8 g/l.

Les conditions imposées à la concentration en silicate dans le pied de cuve initial conditionnent en partie les caractéristiques des silices obtenues.

Le pied de cuve initial peut comprendre un électrolyte. Néanmoins, de préférence, aucun électrolyte n'est utilisé au cours du procédé de préparation selon

d'une quantité de silicate de métal alcalin M telle que le taux de consolidation, c'est-à-dire le rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100, de préférence entre 12 et 50, en particulier entre 13 et 40.

De manière préférée, pendant toute l'étape (iii), la quantité d'agent acidifiant ajoutée est telle que 80 à 99 %, par exemple 85 à 97 %, de la quantité de M_2O ajoutée soient neutralisés.

L'agent acidifiant utilisé lors de l'étape (iii) peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où cet agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

En général, le silicate de métal alcalin M ajouté lors de l'étape (iii) présente une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 250 g/l.

La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté toute la quantité restante de silicate.

Il est avantageux d'effectuer, notamment après l'addition simultanée précitée, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

Il est enfin souhaitable, après la précipitation, dans une étape ultérieure, notamment avant le mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une

SiO_2 dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l ;

5 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7 ;

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate.

10 Il a été ainsi trouvé qu'une concentration faible en silicate et en électrolyte dans le pied de cuve initial constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

15 De préférence, dans ce mode de réalisation, on opère comme suit :

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte. La quantité de silicate présente dans le pied de cuve peut soit être
20 égale à la quantité totale engagée dans la réaction, soit ne représenter qu'une partie de cette quantité totale.

Comme électrolyte, on utilise en particulier un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux et de préférence le sel du métal de silicate
25 de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est
30 inférieure à 17 g/l, de préférence inférieure à 14 g/l.

Selon une autre caractéristique essentielle dudit procédé, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est inférieure à 100 g
35 de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est

de préférence entre 4 et 6,5.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98°C.

5 Selon une variante de l'invention, la
réaction est effectuée à une température constante
comprise entre 80 et 95°C. Selon une autre variante de
l'invention, la température de fin de réaction est plus
élevée que la température de début de réaction : ainsi,
on maintient la température au début de la réaction de
10 préférence entre 70 et 95°C, puis on augmente la tempéra-
ture en quelques minutes, de préférence jusqu'à une
valeur comprise entre 80 et 98°C, à laquelle elle est
maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

15 On obtient, à l'issue des opérations qui
viennent d'être décrites, une bouillie de silice.

L'étape (B) du procédé consiste en la sépara-
tion d'un gâteau de précipitation à partir de cette
bouillie obtenue suivant l'un ou l'autre des modes
opératoires. La séparation se fait selon tout moyen connu
20 et notamment par filtration avec un filtre à bande, un
filtre presse, un filtre rotatif sous vide ou par
centrifugation. On recueille alors un gâteau de silice
dont l'extrait sec est compris entre 10 et 40 %.

25 Le gâteau séparé peut être lavé à l'eau pour
éliminer des sels de métal alcalin formés lors de la
réaction de précipitation. Par exemple, dans le cas où
la précipitation met en jeu du silicate de sodium et de
l'acide sulfurique, on peut isoler à l'issue de l'étape
(B) un gâteau présentant une teneur en Na_2SO_4 inférieure
30 à 1,5 % en poids.

Les gâteaux obtenus par filtration presse
présentent des extraits secs assez élevés, compris par
exemple entre 17 et 30 %. Mais on peut aussi obtenir,
notamment par filtration sous vide, des gâteaux dont
35 l'extrait sec est légèrement inférieur, par exemple

saire à la fluidification des gâteaux, on peut procéder simultanément à un délitage chimique.

5 Pour cela, avantageusement, on peut acidifier la suspension de silice de sorte que son pH soit inférieur à 4. On peut utiliser à cet effet n'importe quel acide.

10 Une autre possibilité avantageuse consiste à introduire simultanément dans la suspension un acide, notamment de l'acide sulfurique, et un composé de l'aluminium, notamment de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH de la suspension reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO_2 soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

15 Dans une variante du procédé, afin d'augmenter l'extrait sec de la suspension de silice, à l'issue de l'étape de délitage chimique, on peut :

- effectuer une seconde étape de filtration (ou centrifugation) suivie éventuellement d'un lavage,
 - chasser une fraction de l'eau (par exemple par évaporation par chauffage de la suspension).
- 20

Dans ces deux cas, on pourra procéder, en fin de phase de concentration de la suspension à une réhomogénéisation finale de la suspension par délitage mécanique.

25 Dans une autre variante de ce procédé, on peut ajouter l'acide sulfurique et l'aluminate de sodium à la bouillie issue de la précipitation, c'est-à-dire après l'étape (A) (iii) et avant les opérations de filtration (B).

30 La présente invention propose également un autre procédé de transformation (C) du gâteau en suspension par lequel :

- (i) on lave ledit gâteau avec des solvants organiques et on sèche le gâteau lavé pour obtenir une
- 35 poudre de silice, puis

Les suspensions concentrées de silice selon l'invention présentant des caractéristiques rhéologiques et granulométriques améliorées peuvent être utilisées dans toutes les applications des sols de silice où les propriétés de transparence ou de translucidité ne sont pas nécessaires.

A cet égard, l'invention a également pour objet l'utilisation desdites suspensions en substitution des sols de silice dans des applications diverses telles que :

- les revêtements anti-corrosion,
- le béton, les suspensions de silice permettant notamment d'accélérer la prise des bétons et/ou d'améliorer les propriétés mécaniques ;
- le papier, où les suspensions sont utilisées comme charge ou bien comme agent de rétention des charges et fibres fines ;
- les colles minérales, pour le papier, le carton, le bâtiment.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants.

Dans les exemples suivants, les caractéristiques granulométriques des suspensions de silice sont déterminées grâce à une mesure granulométrique effectuée sur les suspensions, à l'aide d'un granulomètre CILAS.

Le mode opératoire est le suivant :

On dilue la suspension par ajout d'eau permutée jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique.

On introduit dans la cuve du granulomètre un volume connu (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée et on réalise la mesure granulométrique permettant de déterminer D_{50} .

On calcule le rapport ($10 \times$ volume de suspen-

EXEMPLE 1

On effectue la réaction de précipitation suivante :

5 Dans un réacteur de 30 litres équipé d'une hélice mixel (vitesse de rotation = 350 tr/mn) et d'un système de régulation de température, on ajoute dix litres d'une solution de silicate de sodium à 5 g/l (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$).

10 La solution de silicate de sodium est portée à une température régulée à 85°C. On introduit alors pendant 3 minutes et 19 secondes sous agitation une solution d'acide sulfurique à 80 g/l à un débit de 0,077 l/mn : le taux de neutralisation du pied de cuve est
15 alors de 85 %.

On effectue alors pendant 70 mn une addition simultanée d'acide et de silicate de sodium à des débits et concentrations respectives de 0,077 l/mn et 80 g/l pour l'acide et de 0,107 l/mn et 130 g/l pour le silica-
20 te. Le taux de neutralisation instantané est de 87 % et le taux de consolidation (masse de silice ajoutée pendant l'addition simultanée/masse de silice présente dans le pied de cuve) est de 19,5 %.

On arrête ensuite l'addition de silicate et
25 l'on poursuit l'addition d'acide pendant 10 mn de manière à atteindre un pH final de 4.

La bouillie est ensuite filtrée sur filtre sous vide, lavée avec 10 litres d'eau de manière à obtenir une conductivité du gâteau (mesurée à 5 %
30 d'extrait sec) inférieure à 1000 μS . Le gâteau obtenu G1 présente un extrait sec de 13 %.

On sèche une fraction du gâteau par atomisation. La silice ainsi obtenue S1 présente les caractéristiques suivantes :

35 - surface spécifique mesurée par la méthode

Pa.s. Ce phénomène est réversible, l'application d'ultra-
sons pendant 4 mn à la suspension de 2.10^{-1} Pa.s permet
en effet de retrouver une viscosité de 2.10^{-2} Pa.s.

La suspension est soumise au test de sédimentation sous
5 centrifugation..

On centrifuge 40 grammes de suspension à 7500
tours/minute pendant 30 minutes à compter de l'atteinte
de la vitesse de rotation (la montée en régime de la
centrifugeuse s'effectue en 10 minutes environ).

10 On recueille alors le surnageant de centrifu-
gation que l'on sèche à 160°C pendant 2 heures environ
(jusqu'à obtention d'un poids de matière constant).

L'extrait sec du surnageant est de 6,16 g ce
qui représente 77 % du poids de silice contenu dans les
15 40 g de suspension à 20 % de silice.

EXEMPLE COMPARATIF 1

On introduit dans un déliteur malaxeur
20 CELLIER, 4 kg d'un gâteau préparé à partir d'une silice
commercialisée par la société RHONE-POULENC CHIMIE sous
la marque ZEOSIL 175 MP, obtenu par filtration presse
caractérisé par un extrait sec de 22 % et une teneur en
sulfate de soude de 1 %. On porte ce gâteau à 60°C et on
25 introduit simultanément pendant la déflocculation 12,6
ml d'une solution d'aluminate de sodium (contenant 22 %
d'alumine et 18 % d'oxyde de sodium) et 7,15 ml d'acide
sulfurique à 80 g/l, de manière à maintenir ce pH à 6,5.

Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 2500 ppm.

30 On laisse mûrir pendant 20 minutes en
poursuivant la déflocculation mécanique.

La suspension obtenue est caractérisée par :

- une viscosité de 6.10^{-2} Pa.s sous un cisail-
lement de 50 s^{-1} .

35 - un D_{50} (mesuré après application d'ultra-

G2 présente un extrait sec de 13 %.

5 kg de ce gâteau G2 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

5 On ajoute alors simultanément 9,2 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al_2O_3 et 18,3 % en Na_2O ($d = 1,505$) et 5,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ($d = 1,050$) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

10 Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 2500 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 m, comme dans l'exemple 1.

15 A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 21 %.

20 Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et sont stables dans le temps :

- extrait sec : 21 %
- viscosité par un cisaillement de 50 s^{-1} :
- 25 13.10^{-2} Pa.s
- quantité de silice retrouvée dans le surnageant (test de sédimentation sous centrifugation) : 77%

EXEMPLE 3

30

On prépare une suspension de silice dans des conditions analogues à celles de l'exemple 2 avec les modifications opératoires suivantes :

35 La préparation du pied de cuve est réalisée de manière identique en introduisant l'acide sulfurique

geant (test de sédimentation sous centrifugation) : 98 %

EXEMPLE 4

5 On prépare une suspension de silice dans des conditions analogues à celles de l'exemple 3 avec les différences suivantes :

La préparation du pied de cuve est réalisée de manière identique en introduisant l'acide sulfurique à un débit
10 de 0,076 l/min pendant 3 minutes et 30 secondes pour obtenir un taux de neutralisation de 89 %.

Le débit d'acide sulfurique est également de 0,076 g/min lors de l'addition simultanée de silicate et d'acide qui dure 60 minutes de sorte que le taux de
15 neutralisation instantané est de 91 % et le taux de consolidation de 16,6 %.

On sépare un gâteau G4 par filtration sous vide dont l'extrait sec est de 13 % et la teneur en sulfate de sodium est inférieure à 1%.

20 5 kg de ce gâteau G4 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

On ajoute alors simultanément 11 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al_2O_3 et 18,3 %
25 en Na_2O ($d = 1,505$) et 6,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ($d = 1,050$) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 3000 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes
30 sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 m, comme dans l'exemple 1.

A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un
35 extrait sec de 21,7 %.

REVENDEICATIONS

1. Suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 10 et 40 % en poids, sa viscosité est inférieure à 4.10^{-2} Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 50 % du poids de la silice contenu dans la suspension.
2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 15 et 35 % en poids.
3. Suspension selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que sa viscosité est inférieure à 2.10^{-2} Pa. s pour un cisaillement de 50 s^{-1} .
4. Suspension selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus 60 %, de préférence plus de 70 % du poids de la silice contenu dans la suspension.
5. Suspension selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 90 % du poids de la silice contenue dans la suspension.
6. Suspension selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian D_{50} est inférieur à $5 \mu\text{m}$ et le facteur de désagglomération F_0 est supérieur à 3 ml.
7. Suspension selon la revendication 1 à 6, comprenant un gâteau de filtration provenant d'une

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction et un électrolyte, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 , dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l ;

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7 ;

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate ;

(B) la séparation du mélange réactionnel d'un gâteau de précipitation ayant un extrait sec compris entre 10 et 40 % ;

(C) la désagglomération dudit gâteau pour obtenir une suspension de faible viscosité.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel, après l'étape (B), on ajoute audit gâteau de précipitation une quantité de poudre de silice telle que l'extrait sec du gâteau enrichi en silice est compris entre 10 et 40 %.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel, à l'étape (C), on dilue ledit gâteau de précipitation avec de l'eau.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel, à l'étape (C), on délitage mécaniquement le gâteau de précipitation par broyage humide ou par ultrasonification.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, à l'étape (C), on réalise un délitage chimique simultanément au délitage mécanique en acidifiant la suspension de silice de sorte que son pH soit inférieur à 4.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, à l'étape (C), on réalise un délitage chimique conjointement au délitage mécanique en introduisant simultanément de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH de la suspension reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

16. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, après l'étape A(iii), on ajoute au mélange réactionnel simultanément de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH du mélange reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm, avant de procéder à l'étape (B).

17. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel, à l'étape (C),

(i) on lave ledit gâteau de précipitation avec un ou des solvants organiques et on sèche le gâteau ainsi lavé pour obtenir une poudre de silice, et

(ii) on met en suspension dans l'eau une quantité de ladite poudre de silice telle que l'extrait sec de la suspension finale est compris entre 10 et 40 %.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le solvant est choisi parmi l'éthanol, l'éther ou un mélange éthanol/éther.

19. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 pour la réalisation de revêtements anti-corrosion.

20. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 pour la préparation de bétons.

21. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 dans la préparation de pâte à papier.

réaction de précipitation de silice et délité.

8. Suspension selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant de l'aluminium en quantité telle que le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

9. Procédé de préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

(A) une réaction de précipitation de silice par action d'un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M, pour laquelle :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO₂ dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M₂O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que la rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100 ;

(B) la séparation du mélange réactionnel d'un gâteau de précipitation ayant un extrait sec compris entre 10 et 40 % ;

(C) la désagglomération dudit gâteau pour obtenir pour obtenir une suspension de faible viscosité.

10. Procédé de préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

(A) une réaction de précipitation de silice par action d'un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M, pour laquelle :

Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

5 Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et

- extrait sec : 21,7 %

- viscosité pour un cisaillement de 50 s^{-1}
18.10⁻² Pa.s

10 - quantité de silice retrouvée dans le surnageant (test de sédimentation sous centrifugation) : 94 %

15

20

à un débit de 0,078 l/min pour obtenir un taux de neutralisation de 90 %.

Le débit d'acide sulfurique est également de 0,078 l/min lors de l'addition simultanée de silicate et d'acide qui dure 60 minutes de sorte que le taux de neutralisation instantané est de 93 % et le taux de consolidation de 16,6 %.

On sépare un gâteau G3 par filtration sous vide dont l'extrait sec est de 13 % et la teneur en sulfate de sodium est inférieure à 1%.

5 kg de ce gâteau G3 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

On ajoute alors simultanément 11 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al_2O_3 et 18,3 % en Na_2O ($d = 1,505$) et 6,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ($d = 1,050$) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 3000 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 m, comme dans l'exemple 1.

A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 17,9 %.

Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et sont stables dans le temps :

- extrait sec : 17,9 %
- viscosité pour un cisaillement de 50 s^{-1} : 6.10^{-2} Pa.s
- quantité de silice retrouvée dans le surna-

sons) de 10 μm .

On observe une décantation de la suspension au bout d'environ une semaine.

5 Le test de sédimentation sous centrifugation permet de déterminer que le surnageant contient une quantité de silice s'élevant à 6% du poids de la silice contenue dans la suspension.

EXEMPLE 2

10 On effectue la réaction de précipitation suivante :

Dans un réacteur de 30 litres équipé d'une hélice mixel (vitesse de rotation = 350 tr/mn) et d'un système de régulation de température, on ajoute dix litres d'une solution de silicate de sodium à 5 g/l
15 (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$).

La solution de silicate de sodium est portée à une température régulée à 85°C. On introduit alors pendant 3 minutes et 29 secondes sous agitation une solution d'acide sulfurique à 80 g/l à un débit de 0,073
20 l/mn : le taux de neutralisation du pied de cuve est alors de 85 %.

On effectue alors pendant 70 mn une addition simultanée d'acide et de silicate de sodium à des débits et concentrations respectives de 0,073 l/mn et 80 g/l
25 pour l'acide et de 0,107 l/mn et 130 g/l pour le silicate. Le taux de neutralisation instantané est de 87 % et le taux de consolidation (masse de silice ajoutée pendant l'addition simultanée/masse de silice présente dans le pied de cuve) est de 19,5 %.

30 On arrête ensuite l'addition de silicate et l'on poursuit l'addition d'acide de manière à atteindre un pH final de 4.

La bouillie est ensuite filtrée sur filtre sous vide, lavée de manière à amener la teneur en sulfate
35 de sodium à une valeur inférieure à 1 %. Le gâteau obtenu

BET : 230 m²/g ;

- caractéristiques granulométriques après application d'ultrasons (granulomètre SYMPATEC):

$$D_{50} = 0,8 \text{ } \mu\text{m}$$

5

$$F_D = 20$$

On prépare ensuite un gâteau enrichi en silice par réempâtage du gâteau G1 avec la silice S1.

10 A 2 kg du gâteau G1 (13% d'extrait sec) homogénéisé à l'aide d'un appareil ULTRA TURRAX IKA T50, on ajoute 175 grammes de silice S1, de manière à obtenir un gâteau présentant un extrait sec de 20 %.

15 On effectue la désagglomération du gâteau en utilisant un SONIFICATEUR VIBRACELL BIOBLOCK (600 W) équipé d'une sonde de diamètre 19 mm.

On introduit 250 ml de gâteau dans un bécher de 400 ml, puis on procède à la désagglomération comme suit :

20 La sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 40 % (ce qui correspond à une énergie dissipée par l'embout de la sonde de 240 Watt/cm²). La désagglomération est effectuée pendant 4 minutes.

25 A l'issue de la désagglomération, on obtient une suspension caractérisée par :

- un extrait sec de 20 %

- une viscosité sous faible cisaillement (50 s⁻¹) inférieure à 2.10⁻² Pa.s

30 - caractéristiques granulométriques (granulomètre CILAS)

$$D_{50} = 1 \text{ } \mu\text{m}$$

$$F_D = 30$$

35 Au bout d'une dizaine de jours, on observe un accroissement de la viscosité du sol de 2.10⁻² à 2.10⁻¹

sion introduite en ml) / (densité optique de la suspension détectée par le granulomètre), indicatif du taux de fines.

5 En principe, on introduit un volume de suspension tel que l'on puisse obtenir une densité optique proche de 20.

On détermine également dans les exemples des caractéristiques granulométriques de poudre de silice séchée. Le mode opératoire est le suivant :

10 On pèse dans un pilulier ($h = 6$ cm et diamètre = 4 cm) 2 grammes de silice obtenue par atomisation de la suspension et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée. On réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2
15 minutes par agitation magnétique. La suspension est ensuite désagglomérée aux ultrasons.

On mesure ainsi l'aptitude à la macro-désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). On détermine de la même
20 façon le diamètre médian D_{50} et le rapport ci-dessus, qui est alors le facteur de désagglomération aux ultrasons F_D .

On procède à la désagglomération sous ultrasons à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600
25 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm, comme suit :

La sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 % (ce qui correspond à une énergie
30 dissipée par l'embout de la sonde de 120 Watt/cm²). La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes.

La mesure granulométrique est effectuée comme précédemment mais avec un granulomètre SYMPATEC à diffraction laser.

(ii) on met en suspension dans l'eau une quantité de ladite poudre de silice telle que l'extrait sec de la suspension finale est compris entre 10 et 40 %.

5 Les suspensions obtenues par ce procédé présentent également les mêmes propriétés de faible viscosité, de grande stabilité avec un extrait sec élevé.

10 Le lavage aux solvants organiques permet de déplacer l'eau présente dans les pores du gâteau. Les solvants utilisés à cet effet sont de préférence des solvants polaires, et en particulier l'éthanol et l'éther, qui peuvent être utilisés en mélange.

En particulier, on peut effectuer :

- un premier lavage à l'éthanol
- un second lavage avec un mélange éthanol/é-
15 ther 50/50
- un troisième lavage à l'éther.

20 Le gâteau ainsi lavé peut être séché, par exemple à l'air ambiant. On obtient une teneur en eau libre d'environ 6-8 % tout à fait comparable à celle obtenue avec un séchage par atomisation.

Le présent type de séchage permet d'empêcher l'effondrement de porosité dû à l'action des forces de capillarité lors du séchage.

25 On obtient ainsi une poudre très peu agglomérée, de porosité (mesurée par porosimétrie au mercure) très supérieure à celle obtenue par les techniques de séchage par atomisation.

30 Cette poudre conduit, lorsqu'elle est remise en suspension dans l'eau en quantité telle que la teneur en matière sèche de la suspension est comprise entre 10 et 40 %, à des suspensions moins visqueuses que celles obtenues par remise en suspension d'une poudre obtenue classiquement par séchage par atomisation, et dont les caractéristiques de viscosité et granulométrie sont
35 identiques à celles décrites précédemment.

compris entre 10 et 15 %.

Après la séparation du gâteau de précipitation, on peut effectuer un réempâtage du gâteau pour augmenter son extrait sec à la valeur souhaitée comprise
5 entre 10 et 40 %.

Le réempâtage consiste à ajouter audit gâteau de la poudre de silice en quantité suffisante.

En particulier, la poudre de silice peut être obtenue par séchage notamment par atomisation d'une
10 partie du gâteau à enrichir.

On peut également obtenir une poudre de silice en effectuant un séchage classique du gâteau après lavage par des solvants organiques. Un tel procédé de séchage sera détaillé par la suite.

Le réempâtage permet notamment d'enrichir en silice les gâteaux présentant après la filtration un extrait sec relativement faible (par exemple, inférieur à 15%), de manière à obtenir à l'issue de l'étape (C) une suspension assez concentrée pour l'application recher-
20 chée.

L'étape (C) est alors mise en oeuvre sur un gâteau de précipitation ayant une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % obtenue, selon les cas, après un réempâtage éventuel.

La transformation du gâteau en suspension moins visqueuse peut se faire par délitage mécanique. Le délitage peut se produire lors d'une opération de dilution du gâteau avec de l'eau, ou peut être réalisé par broyage humide en faisant passer le gâteau dans un
25 broyeur de type moulin colloïdal ou un broyeur à bille, ou en soumettant le gâteau à des ondes ultrasonores (ultrasonification). De préférence, on effectuera la désagglomération sous ultra-sons au moyen d'une sonde
30 ultra-sons de haute puissance.

Afin de réduire l'énergie mécanique néces-
35

inférieure à 80 g/l, notamment à 70 g/l. En particulier, lorsque l'acide utilisé pour la neutralisation présente une concentration élevée, notamment supérieure à 70 %, il convient alors de travailler avec un pied de cuve initial de silicate dont la concentration en SiO_2 est inférieure à 80 g/l.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce que l'on atteigne une valeur d'au moins environ 7, généralement comprise entre 7 et 8.

Une fois cette valeur atteinte, et dans le cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé, on procède alors avantageusement à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté tout la quantité restante de silicate.

Il est avantageux à la fin de la précipitation et notamment après l'addition simultanée précitée, d'effectuer un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 5 minutes à 1 heure.

Il est également possible dans tous les cas (c'est-à-dire aussi bien dans le cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé), après la précipitation, dans une étape ultérieure éventuelle, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH comprise entre 3 et 6,5,

valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, de préférence entre 4 et 5,5. Elle permet notamment de neutraliser toute la quantité de M_2O ajoutée lors de l'étape (iii).

5 L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors de l'étape (iii) du procédé de préparation selon l'invention.

10 La température du milieu réactionnel est habituellement comprise entre 60 et 98°C.

De préférence, l'addition d'agent acidifiant lors de l'étape (ii) s'effectue dans un pied de cuve initial dont la température est comprise entre 60 et 96°C.

15 Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96°C. Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, 20 on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96°C, puis on augmente la température en cours de réaction en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98°C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de 25 la réaction.

On obtient, à l'issue des opérations qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

30 En variante, selon un autre mode de réalisation de l'invention, on réalise la précipitation (A) de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction et 35 un électrolyte, la concentration en silicate exprimée en

l'invention ; en particulier, de manière préférée, le pied de cuve initial ne comprend pas d'électrolyte.

Le terme électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

Ainsi, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 %, de préférence au moins 50 %, de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

De manière préférée, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce que 50 à 99 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de la quantité de M_2O neutralisé, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et

réaction de précipitation (A) mettant en oeuvre un silicate de métal alcalin $\text{SiO}_2/\text{nM}_2\text{O}$, n étant le rapport molaire du silicate, et un agent acidifiant. Ensuite, dans une étape (B), le gâteau de précipitation est séparé du mélange réactionnel, puis dans une étape (C) est transformé en une suspension possédant les propriétés désirées.

Pour la réaction de précipitation, on peut utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin M dans lequel M est le sodium ou le potassium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente avantageusement un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, plus particulièrement entre 3,0 et 3,7.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi. On peut rappeler qu'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

De manière générale, on préfère employer, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, on réalise la précipitation (A) de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied

minute pendant 30 minutes, représente plus de 50 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

De préférence, la teneur en matière sèche de ladite suspension est comprise entre 15 et 35 % en poids.

5 La viscosité de ladite suspension est avantageusement inférieure à $2 \cdot 10^{-2}$ Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} .

La suspension selon l'invention est très stable et sa stabilité peut être appréciée grâce à un test de sédimentation qui consiste à centrifuger ladite suspension à 7500 tr/min pendant 30 minutes. La quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu à l'issue de cette centrifugation, mesurée après séchage du surnageant à 160°C jusqu'à obtention d'un poids constant de matière, représente plus de 50 %, de préférence plus de 60 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

Avantageusement, la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation représente plus de 70 %, en particulier plus de 90 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

Une autre caractéristique de la suspension selon l'invention concerne la granulométrie des particules de silice en suspension.

En effet, les suspensions de silice concentrées connues jusqu'à présent, outre leur viscosité élevée, présentent l'inconvénient de comporter en suspension des agglomérats de grande taille rendant en particulier difficile l'injection en milieu poreux.

La répartition granulométrique des matières en suspension peut être définie au moyen du diamètre médian D_{50} , qui est le diamètre de grain tel que 50% de la population de grains en suspension présentent un diamètre inférieur.

De même, D_{95} représente le diamètre de grain tel que 95% de la population de grains en suspension

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° d'enregistrement national

94 08 430

Titre de l'invention :

Suspension concentrée de silice de précipitation, procédés pour sa préparation et utilisations de cette suspension.

Le (s) soussigné (s)

Société dite : RHÔNE-POULENC CHIMIE
25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE

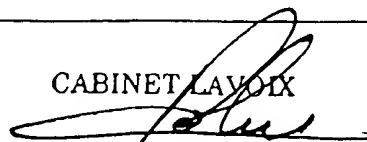
désigne (nt) en tant qu'inventeur (s) (nom, prénoms, adresse)

- 1) PRAT Evelyne
3, rue Lavoisier - 93500 PANTIN FRANCE
- 2) FROUIN Laurent
2, rue de la Bergère - 94240 L'HAY LES ROSES FRANCE

Date et 09.02.1995

signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

CABINET LAYOIX



C. POLUS
N° 92 1200